



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 93115008.6

[51] Int. Cl.⁶

H01F 1/053

[43] 公开日 1996 年 1 月 10 日

[22] 申请日 93.10.15

[30] 优先权

[32] 93.7.6 [33] JP[31]192886/93

[32] 93.7.28 [33] JP[31]207190/93

[32] 93.7.28 [33] JP[31]207191/93

[32] 93.7.28 [33] JP[31]207192/93

[32] 93.8.3 [33] JP[31]212171/93

[71] 申请人 住友特殊金属株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 金子裕治 石垣尚幸 藤原宏树

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 金 菁

H01F 1/08 H01F 41/02

C22C 33/02 C22C 38/00

B22F 1/00 B22F 9/04

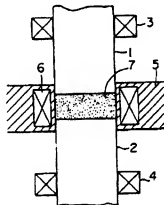
B22F 3/12

权利要求书 9 页 说明书 37 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 稀土-铁-硼永磁材料及该材料的制备方法

[57] 摘要

本发明的目的是提供具有良好抗氧化性和磁特性的 R-Fe-B 永磁材料及制备可有效粉碎该磁性材料的方法, 用粉末还原法将具有特定组成的 R-Fe-B 熔融合金铸造成有特定板厚的结构件, 其中富 R 相小于 5 μm 细分散, 使该铸件氢化以进行自发分解, 然后将合金粉碎并确定以进行粉化, 使构成合金主相的晶粒破裂, 由此可以常规方法两倍之多的效率制得具有均匀颗粒分布的粉末, 富 R 相和 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相在粉化的同时也被破裂, 从而通过在使用脉冲磁场取向后压制的磁化处理, 得到具有良好抗氧化性能和磁特性。



权利要求书

1. R-Fe-B永磁材料, 该材料组成为12原子%-16原子%的R (该R代表至少一种含Y的稀土元素)、4原子%-8原子%的B、5000ppm或更少的 O_2 、Fe (一部分Fe可被Co和Ni中的一种或两种元素取代) 和不可避免的杂质, 该材料含90%或更多主相 $R_2Fe_{14}B$ 相, 并且颗粒尺寸为 $10\mu m$ 或更小, 表观密度为 $7.45g/cm^3$ 或更大, 取向度为85%或更高, 总值 $A+B$ 为59或更高, 其中A(MGOe)为(BH)max值且B(KOe)为iHc值, 去磁曲线的正方度 $\{(Br_2/4)/(BH)_{max}\}$ 为1.01至1.045。

2. 权利要求1的R-Fe-B永磁材料, 该材料的组成为12.5原子%-14原子%R (该处R代表至少一种含Y的稀土元素), 5.8原子%-7原子%B, 200ppm-3000ppm O_2 , Fe (一部分铁可被Co和Ni中之一或两种取代) 和不可避免的杂质。

3. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料, 其中少于50%的Fe被Co和Ni中的一种或两种取代。

4. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料, 其中含有至少一种9.5原子%或更少的Al、4.5原子%或更少的Ti、9.5原子%或更少的V、8.5原子%或更少的Cr、8.0原子%或更少的Mn、5原子%或更少的Bi、12.5原子%或更少的Nb、10.5原子%或更少的Ta、9.5原子%或更少的Zn、9.5原子%或更少的W、2.5原子%或更少的Sb、7原子%或更少的

Ge、3.5原子%或更少的Sn、5.5原子%或更少的Zr以及5.5原子%的Hf作为附加元素。

5. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料,其中所含的主相 $R_2Fe_{14}B$ 相为94%或更高。

6. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料,其中晶粒尺寸最大频率为 $5\mu m-6\mu m$ 。

7. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料,其中取向度为92%或更大。

8. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料,其中当磁性特征的 $(BH)_{max}$ 值高于50MGoe时, iHc 值为9Koe或更高。

9. 权利要求1和2的R-Fe-B永磁材料,其中当磁性特征的 $(BH)_{max}$ 值高于45MGoe时, iHc 值为14Koe或更高。

10. 一种制备R-Fe-B永磁材料获得其总值 $A+B$ 为59或更高,其中A(MGoe)为 $(BH)_{max}$ 值,B(Koe)为 iHc 值,且去磁曲线的正方度 $\{(Br^2/4)/(BH)_{max}\}$ 为1.01-1.045的永磁材料的方法,在将组成为12原子%-16原子%的R(该处R代表至少一种含Y的稀土元素)、4原子%-8原子%B、500ppm或更少的 O_2 、Fe(一部分铁可被Co和Ni中的一种或两种取代)和不可避免的杂质的熔融合金通过带坯连铸法铸造成主相为 $R_2Fe_{14}B$ 相铸件后,将该铸件盛装在可通入和排出空气的容器中,容器中的空气可用 H_2 气取代并且将由氢化得到的分解的合金粉脱氢,而后在惰性气流中粉碎至 $1\mu m-10\mu m$

平均颗粒尺寸的细粉，将该细粉装填入模具并通过瞬时施加10Koe或更高的脉冲磁场取向，然后模压、烧结并退火。

11. 权利要求10的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中熔融合金组成为：12.5原子%-14原子%R（该处R代表至少一种含Y的稀土元素）、5.8原子%-7原子%B、200ppm-3000ppm或更少的O₂、Fe（一部分Fe可被Co和Ni中的一种或两种取代）以及不可避免的杂质。

12. 权利要求10和11的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中合金粉末含有至少一种9.5原子%或更少的Al、4.5原子%或更少的Ti、9.5原子%或更少的V、8.5原子%或更少的Cr、8.0原子%或更少的Mn、5原子%或更少的Bi、12.5原子%或更少的Nb、10.5原子%或更少的Ta、9.5原子%或更少的Mo、9.5原子%或更少的W、2.5原子%或更少的Sb、7原子%或更少的Ge、3.5原子%或更少的Sn、5.5原子%或更少的Zr和5.5原子%或更少的Hf作为附加元素。

13. 一种制备R-Fe-B永磁材料以获得其总值A+B为59或更高，其中A(MGOe)为(BH)_{max}值，B(KOe)为iHc值，且去磁曲线的正方度 $\{(Br^2/4)/(BH)_{max}\}$ 为1.01-1.045的永磁材料的方法，在将组成为11原子%-20原子%R（该处R代表至少一种含Y的稀土元素）、4原子%-12原子%B、Fe（一部分Fe可被Co和Ni中的一种或两种取代）和不可避免的杂质的熔融合金通过带坯连铸法铸造成R₂Fe₁₄B相为主相的主相铸件后，以及将组成为20原子%或更少的R（该处R代表至少一种含Y的稀土元素）、Fe（一部分Fe可被Co和

Ni 中的一种或两种取代) 及不可避免的杂质的熔融合金通过带坯连铸方法铸造成含有 R_2Fe_{17} 相的调整合金铸件后, 将铸件盛装在可通入和排出空气的容器中, 容器的空气可用 H_2 气取代, 将由氢化得到的分解的合金粉脱氢, 然后在惰气流中粉碎成 $1\mu m - 10\mu m$ 平均颗粒尺寸的主相合金粉和调整合金粉, 在将该调整合金粉与主相合金粉混合后, 将该混合合金粉装填入模具中并通过瞬时施加 10KDe 或更大的脉冲磁场取向, 然后模压、烧结并退火。

14. 权利要求 13 的制备 $R-Fe-B$ 永磁材料的方法, 其中主相熔化的合金组成为: 13 原子%—16 原子% R (该处 R 代表至少一种含 Y 的稀土元素)、6 原子%—10 原子% B、Fe (一部分 Fe 可被 Co 和 Ni 中之一或两种取代) 和不可避免的杂质。

15. 权利要求 13 的制备 $R-Fe-B$ 永磁材料的方法, 其中调整熔融合金的组成为: 20 原子%或更少的 R (该处 R 代表至少一种含 Y 的稀土元素)、6 原子%或更少的 B、Fe (一部分 Fe 可被 Co 和 Ni 中之一或两种取代) 和不可避免的杂质。

16. 权利要求 15 的制备 $R-Fe-B$ 永磁材料的方法, 其中调整熔融合金的组成为: 5 原子%—15 原子%的 R (该处 R 代表至少一种含 Y 的稀土元素)、6 原子%或更少的 B、Fe (一部分 Fe 可被 Co 和 Ni 中之一或两种取代) 以及不可避免的杂质。

17. 权利要求 13 和 15 的制备 $R-Fe-B$ 永磁材料的方法, 其中含有 $R_2Fe_{14}B$ 相为主相的主相熔融合金的 R 量和 B 量分别为 13 原子%—16 原子%和 6 原子%—10 原子%。

18. 权利要求 13 和 15 的制备 $R-Fe-B$ 永磁材料的方法, 其中含有 $R_2Fe_{14}B$ 相为主相的主相熔融合金中的 Fe 被 10 原

子%或更少的Co和3原子%或更少的Ni中之一或两种所取代。

19. 权利要求13和15的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中含有R₂Fe₁₇相的调整合金粉中的R为5原子%-15原子%。

20. 一种制备R-Fe-B永磁材料获得具有总值A+B为59或更高，其中A(MGOe)为(BH)_{max}值而B(KOe)为iH_c，且去磁曲线的正度 $\{(Br^2/4)/(BH)_{max}\}$ 为1.01-1.045的永磁材料的方法，在将组成为11原子%-15原子%的R(该处R代表至少一种含y的稀土元素)、4原子%-12原子%的B、Fe(一部分Fe可被Co和Ni中的一种或两种取代)和不可避免的杂质的熔融合金通过带坯连铸方法铸成含有R₂Fe₁₄B相为主相的主相铸件后，以及在将组成为45原子%或更少的R(该处R代表至少一种含y的稀土元素)、Co(一部分Co可被Fe和Ni中之一或两种取代)以及不可避免的杂质的熔融合金通过带坯连铸方法铸成含有R-Co金属间化合物相的调整合金铸件后，将铸件盛装在可通入或排出空气的容器中，用H₂气取代容器中的空气并将由氢化得到的分解的合金粉脱氧，然后在惰性气流中粉碎成1μm-10μm平均颗粒尺寸的主相合金粉和调整合金粉，在将调整合金粉与主相合金粉混合后，将混合的合金粉装填入模具中并通过瞬时施加10KOe或更高的脉冲磁场取向，然后模压、烧结并退火。

21. 权利要求20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中含有R₂Fe₁₄B相为主相的主相熔融合金的R量和B量分别为12原子%-14原子%和6原子%-10原子%。

22. 权利要求20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中在

含有 $R_2Fe_{14}B$ 相为主相的主相熔融合金中的Fe被10原子%或更少的Co和3原子%或更少的Ni中之一或两种所取代。

23. 权利要求20制备R-Fe-B永磁材料的方法, 其中含有R-Co金属间化合物相的调整合金粉的R为10原子%-20原子%。

24. 权利要求20的制备R-Fe-B的永磁材料的方法, 其中在调整合金粉中被Co取代的Fe和Ni的量分别为50原子%或更少和10原子%或更少。

25. 权利要求13、15和20的制备R-Fe-B永材料的方法, 其中主相合金粉和/或调整合金粉含有至少一种9.5原子%或更少的Al、4.5原子%或更少的Ti、9.5原子%或更少的V、8.5原子%或更少的Cr、8.0原子%或更少的Mn、5原子%或更少的Bi、12.5原子%或更少的Nb、10.5原子%或更少的Ta、9.5原子%或更少的Mo、9.5原子%或更少的W、2.5原子%或更少的Sb、7原子%或更少的Ge、3.5原子%或更少的Sn、5.5原子%或更少的Zr和5.5原子%或更少的Hf作为附加元素。

26. 权利要求13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法, 其中调整合金粉对主相合金粉的混合量为60%或更少。

27. 权利要求26制备R-Fe-B永磁材料的方法, 其中调整合金粉对主相合金粉的混合量为0.1-40%。

28. 权利要求10、11、13、15和20制备R-Fe-B永磁材料的方法, 其中带坯连铸法为单辊法或双辊法。

29. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法, 其中由带坯连铸法得到的铸件厚度为0.03mm

-10mm。

30. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中由带坯连铸法得到的铸件晶体在短轴方向为 $0.1\mu\text{m}-50\mu\text{m}$ 而在长轴方向为 $5\mu\text{m}-200\mu\text{m}$ ，并且富R相小于 $5\mu\text{m}$ 细分散。

31. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中氢化处理的 H_2 气压力为 $200\text{Torr}-50\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

32. 权利要求31的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中氢化处理的 H_2 气压力为 $2\text{kg}/\text{cm}^2-10\text{kg}/\text{cm}^2$ 。

33. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中脱氢处理是在 $100^\circ\text{C}-750^\circ\text{C}$ 将分解的合金粉末加热0.5小时或更长时间。

34. 权利要求33和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中脱氢处理是在 $200^\circ\text{C}-600^\circ\text{C}$ 将分解的合金粉末加热0.5小时或更长时间。

35. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中粉碎的粉末平均颗粒尺寸为 $2\mu\text{m}-4\mu\text{m}$ 。

36. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法，其中模具由非磁性金属、氧化物或有机化合物如塑料和橡胶组成。

37. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B永磁材料的方法其中模具中装填的粉末的填充密度为 $1.4\text{g}/\text{cm}^3-3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

38. 权利要求10、11、13、15和20的制备R-Fe-B

B 永磁材料的方法, 其中通过施加由空心线圈和电容器能源提供的脉冲磁场使粉末取向。

39. 权利要求 10、11、13、15 和 20 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中脉冲磁场强度必须是 10 KOe 或更高。

40. 权利要求 39 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中脉冲磁场强度必须是 30 KOe-80 KOe。

41. 权利要求 10、11、13、15 和 20 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中脉冲磁场一次波形的时间为 $1\ \mu\text{sec}$ - $10\ \mu\text{sec}$ 。

42. 权利要求 41 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中脉冲磁场一次波形的时间为 $5\ \mu\text{sec}$ - $100\ \mu\text{sec}$ 。

43. 权利要求 10、11、13、15 和 20 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中脉冲磁场的施加频率为 1-10 次。

44. 权利要求 43 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中脉冲磁场的施加频率为 1-5 次。

45. 权利要求 10、11、13、15 和 20 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中取向后的模压是通过静液压制法进行的。

46. 权利要求 45 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中静液压制法的压力必须为 $0.5\ \text{ton}/\text{cm}^2$ - $5\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 。

47. 权利要求 46 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中静液压制法的压力必须为 $1\ \text{ton}/\text{cm}^2$ - $3\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 。

48. 权利要求 10、11、13、15 和 20 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中取向后的模压是通过磁场压制法进行的。

49. 权利要求 48 的制备 R-Fe-B 永磁材料的方法, 其中磁场压制法的压力必须是 $0.5\ \text{ton}/\text{cm}^2$ - $5\ \text{ton}/\text{cm}^2$ 。

50. 权利要求49中制备R-Fe-B永磁材料的方法, 其中磁场压制法的压力必须是 $1\text{ ton/cm}^2-3\text{ ton/cm}^2$ 。

说明书

稀土—铁—硼永磁材料及该材料的制备方法

本发明涉及主要由R(其中R至少含有一种含Y的稀土元素)、Fe和B组成的永磁材料及该材料的制备方法, 本发明尤其涉及的R—Fe—B永磁材料及其制造方法是采用诸如单辊法或双辊法及类似方法的带坯连铸法, 由主要成分为R、Fe和B的熔融合金获得具有其中的 $R_2Fe_{14}B$ 相和富R相为细分散的均匀结构的铸造合金, 或获得含有含 $R_2Fe_{14}B$ 相作为主相的主相合金及 R_2Fe_{17} 相或R—Co金属间化合物相的调整合金铸件, 利用该合金的氢化作用使该铸造合金经历自发分解, 再使该合金脱氢稳定化以便能够充分粉化, 通过将所加的脉冲磁场取向的单种粉末或混合粉末模压并烧结, 便得到A+B总值(其中A为最大能量产(物)值 $(BH)_{max}(MGOe)$ 而B为矫顽力 $iH_c(KOe)$)为59或更高且去磁曲线的正方度 $\{Br_2/4(BH)_{max}\}$ 为1.01—1.045的高性能R—Fe—B永磁体。

当前, 为典型高性能永久磁体的R—Fe—B永久磁铁(日本专利申请公开No. Sho 59—46008)因结构具有三元四方晶系化合物的主相和富R相而使其获得高磁性, 且其被用于从一般的家用电器到大型计算机外部设备的广泛领域, 因而提出了具有各种结构的R—Fe—B永久磁

铁以便于根据用途来发挥不同的磁特性。

然而，为了适应近来的实现电器和电子设备小型、轻型及高功能化的强烈需要，需要具有高性能的廉价R-Fe-B永久磁铁。

通常，R-Fe-B烧结磁铁的剩余磁通密度(Br)可以下面的等式(1)表示。

$$B_r = (I_s \cdot \beta) \cdot f \cdot \{ \rho / \rho_0 \cdot (1 - \alpha) \}^{2/3} \quad (1)$$

其中，I_s：饱和磁化强度

β：I_s的温度可靠性

f：取向度

ρ：烧结密度

ρ₀：理论密度

α：晶界相体积百分率（非磁性相体积百分率）

因此，为了提高R-Fe-B烧结磁铁的剩余磁通密度(B_r)，1) 必须提高R₂Fe₁₄B基体相的体积百分率，2) 必须将磁铁密度提高至理论密度，另外，3) 必须强化在易磁化轴方向上的主相晶粒的取向度。

这就是说，尽管使磁体组成接近于上述的R₂Fe₁₄B化学计量组成来实现第1)条很重要，但当以通过将有上述组成的合金熔化并压铸而制成的合金锭作为起始物料生产R-Fe-B烧结磁铁时，由于α-Fe在合金锭内结晶且富R相局部偏析，便特别难于将其粉化成细末且在氧化粉化期间该组成要变化。

具体讲，在氢化和脱氢后机械粉化合金锭的情况下（日本专利申请公开Nos. Sho 60-63304和Sho 63-33505），在粉化期间该合金锭内结晶的α-Fe保持不变且因其延展性而妨碍粉化作用，而局部普

遍存在的富R相由于氢化作用而变细并生成氢化物，所以在机械粉化时或在用喷射磨机粉化的情况下可加速氧化，引起重要因分散造成的组成差异。

当用接近于 $R_2Fe_{14}B$ 的化学计量组成的合金粉制备烧结体来实现第1)条时，在烧结过程中用于引起液相烧结的富Nd相产生氧化物并被不可避免的氧化作用消耗，从而妨碍烧结，且由于富Nd相和富B相因 $R_2Fe_{14}B$ 相的增加而必然要减少，烧结体的生成就变得更难。此外，作为显示永磁材料稳定性的一个指数及重要性能之一的矫顽力(iH_c)退化了。

另外，至于通常用于制备 $R-Fe-B$ 永久磁铁方法中的第3)条，为了使主相晶粒的易磁化轴方向一致，采用在磁场中的模压处理。那样的话，我们知道，剩余磁通密度(B_r)值和去磁曲线正方形值 $\{(B_r/2)/(BH)_{max}\}$ 依磁场施加方向和压制方向而变，或受所加的磁场强度的影响。

近来，为防止晶粒粗化和为铸锭粉碎法所得 $R-Fe-B$ 合金粉缺陷的残余 $\alpha-Fe$ 和 $\alpha-Fe$ 偏析的发生，提出了一种生产方法，其中用双辊铸造法由 $R-Fe-B$ 熔融合金形成具有特定厚度的铸件，并按照通常的粉末冶金工艺用捣碎机、颚式破碎机或类似方式粗碎铸件，接着再通过诸如用盘磨机、球磨机、磨碎机、喷射磨机等的机械粉碎法将其粉碎成平均粒度 $3-5\mu m$ 的粉末，此后再在磁场中压制、烧结，并退火(日本专利申请公开No. Sho 63-317643)。

然而，与惯用的模铸锭粉碎法的情况相比，这一方法不能明显改进粉碎期的粉碎效率，此外，粉碎时，由于不仅发生晶界破碎还发生晶间破碎，便不能大大改善磁特性，且由于富R相不呈抗氧化的稳定

RH₂相，或由于富R相细碎且表面积大，由抗氧化性差，因此在该过程中发生着氧化而不能获得高磁性。

近来，越来越强烈地要求降低R—Fe—B永磁材料的成本，故有效地制造高性能永久磁体是非常重要的。因此，必须改进导致限制性的加工条件。

我们已就有效生产R—Fe—B永久磁铁和改进磁特性的方法多次进行了各种研究。

通过提高为铁磁相的R₂Fe₁₄B主相的含量，可实现R—Fe—B烧结磁铁剩余磁通密度(B_r)的强化。这就是说，重要的是使该磁铁的组成接近于R₂Fe₁₄B化学计量组成。

然而，当由经熔化上述组成的合金和模铸而制成的合金锭生产R₂Fe₁₄B烧结铁时，作为起始物料，由于结晶在合金锭内的α—Fe，特别是普遍局部存在的富R相，使粉碎难于进行并导致成分不均。

而且，当以直接还原和扩散法生产上述组成的合金粉时，有未反应铁粒，而当为消除其而提高还原温度时，则该铁粒彼此烧结生长，此外，加入钙作为还原剂，而其氧化物被吸收，从而增多了杂质。

因此，根据对改进关于生产合金材料的这些困境所做的多种研究的结果，我们已发现，使用带坯连铸法快速冷却和凝固熔融合金，可抑制α—Fe结晶并可制成细晶粒和组成均匀的合金铸件。

另一方面R—Fe—B烧结磁铁被液相烧结反应所烧结。这就是说，在磁铁中，除为主相的R₂Fe₁₄B相和铁磁相外，富B相和富R相以晶界相存在，它们在烧结时彼此反应生成液相，从而进行着密化反应。

因此，富B相和富R相相对于生成R—Fe—B烧结磁铁是不可缺少的相。当然，为了改进磁特性，必需将主相R₂Fe₁₄B和铁磁相最大限度地提

高，且为达到这一目的的关键在于如何将接近于 $R_2Fe_{14}B$ 相化学计量组成的合金粉密化。

本发明的一个目的在于提供其 $A+B$ 总值 >59 {A为 $(BH)_{max}$ 值(MGOe)}；B为 iH_c 值(KOe)}且去磁曲线 $\{(Br^2/4)/(BH)_{max}$ 正方度为1.01—1.045的高性能R—Fe—B永磁材料，其中解决了生产R—Fe—B材料过程中的难题，使粉化作用得以有效进行，抗氧化性高，通过细化磁体晶粒达到了高 iH_c ，且改善了晶粒易磁化轴的取向。

本发明的另一目的是提供一种生产R—Fe—B永磁材料的方法，其中在液相烧结反应中，通过与富B相和有碍于改善R—Fe—B永磁特性的富R相反应，生成主相 $R_2Fe_{14}B$ 相而减少了富B相和富R相，合金粉中氧含量降低且易于以良好的生产率获得具有组成上相应于各种磁特性的合金粉。

本发明的再一目的是提供一种生产R—Fe—B永磁材料的方法，其中使组成接近于 $(R_2Fe_{14}B)$ 化学计量组成的合金粉经历液相烧结来得到高性能R—Fe—B永久磁铁，且添加并掺混能够在烧结时形成液相的合金粉，从而有效获得具有相应于各种磁特性组成的合金粉。

本发明在于，通过将具有特定组成和厚度的带坯连铸R—Fe—B合金氢化，细分散的富R相生成了氢化物而引起合金的体膨胀和最终的自发分解，此后可粉化构成合金的主相晶粒而生成粒度分布均匀的粉末，此时，富R相为细分散的且 $R_2Fe_{14}B$ 相也被粉化，因此当将脱氢且稳定的合金粉粉化时，由于粉碎效率比常规效率改进了两倍之多，便大大改进了生产效率，且通过用脉冲磁场取向并压制，便可获得其 Br 、 $BH(max)$ 和 iH_c 值明显改善且去磁曲线正方度值表现为1.01—1.045(使

之最大可能接近于理论状态)的R-Fe-B永磁体。

本发明还在于,通过将占总量60%或更少的经带坯连铸法生产的含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相的调整合金粉加入并掺混到经带坯连铸法生产的含 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相作为主相的R-Fe-B合金粉中,由于该调整合金粉中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相与R-Fe-B合金粉主相中富B相和富Nb相间发生反应,可使损害永久磁特性的富B相和富Nd相得到调整并减少,可改善所得的磁铁性能,此外,可降低合金粉中的氧含量,便易于获得具有相应于各种磁特性的组成的合金粉。

本发明另外还包括,通过将占总量60%或更少的经带坯连铸法制得的含R-Co金属间化合物相的调整合金粉加入并掺混到经带坯连铸法制得的含 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相作为主相的R-Fe-B合金粉中,即使当因缺乏富R相和富B相而仅用R-Fe-B合金粉主相不会发生液相烧结时,该调整合金粉的R-Co金属间化合物相会熔化来提供用于高密化的液相,故可改善所得的磁体性能,此外,可降低合金粉中氧含量且易于获得具有相应于各种磁特性的组成的合金粉。

图1为压机示意说明图,其中可一同施加脉冲磁场和通常的稳定磁场。

图2为显示时间与脉冲磁场的磁场强度间关系的图形。

我们发现,如同为了改进粉化效率,抗氧化性和R-Fe-B烧结磁铁磁特性(特别是R-Fe-B合金 iH_c)而对磨制工艺所进行的多种研究的结果,在用带坯连铸法生产细晶和均匀结构的R-Fe-B铸件并粉化经氢化后脱氢的稳定合金粉的情况下,粉化效率比常规粉化效率改进了2倍之多,且通过将已被所加脉冲磁场取向的烧结磁铁细粉模压、烧结和退火,得到的 $(BH)_{\max}$ 值与 iH_c 值之总和

显示高于59，去磁曲线正方度值 $\{ (Br^2/4)(BH)_{max} \}$ 显示为1.01—1.045，且烧结磁铁的iHc得到改善。

这就是说，当使带坯连铸的且具有其结构内细弥散着特定厚度富R相的特定组成的R—Fe—B合金处于细弥散富R相的产生氢化物和体膨胀的氢化作用时，该合金可自发分解，其结果是将构成合金的晶粒粉化并可制成粒度分布均匀的粉末。

特别重要的是，此时富R相要细弥散且 $R_2Fe_{14}B$ 相应细小。此外，在采用通常的模铸法制合金锭过程中，当使合金组成接近于 $R_2Fe_{14}B$ 相的化学计量组成时，因初晶铁的形成不可避免，使得后面工序中的粉化效率明显恶化。且由于这个原因，尽管采取进行热处理和消除 α —Fe的措施可使合金锭均匀化，由于主相晶粒变粗且发生富R相的偏析，烧结磁铁的iHc便难于改善。

使易磁化轴的方向一致或改善主相晶粒的取向度对于达到高磁化效果和改进去磁曲线的正方度也是必不可少的，因此，采用了在磁场中压制粉末的方法。

然而，作用于普通压机（液压机和机械压力机）上用来产生磁场的线圈或能源，至多仅可产生10KDe—20KDe的磁场，且去磁曲线正方度 $\{ (Br^2/4) / (BH)_{max} \}$ 还呈现出1.05或更高的值，故难于达到根据Br值预计的 $(BH)_{max}$ 理论值（在这种情况下，去磁曲线 $\{ (Br^2/4) / (BH)_{max} \}$ 的正方度为1）。因此，试图在较高磁场中模压，但为产生更高的磁场，必须增多线圈的匝数且还必须制造更大的需用高能源的设备。

通过分析压制时磁场强度与烧结体Br间的关系，我们发现，磁场强度增加的越高，磁化作用越大则去磁曲线正方度就越得到改善，

因此通过采用能瞬时产生强烈磁场的脉冲磁场，便可达到更高的磁化效应和更高的去磁曲线正方度。

与此同时我们发现，在用脉冲磁场的工艺中，以脉冲磁场瞬间取向一次很重要，且可以以等静压来模压粉末，而通过用电磁铁将脉冲磁场与静磁场相结合，还可在磁场中进行模压。

这就是说，在用带坯连铸法将组成为12原子%—16原子%R（其中R表示至少一种含Y的稀土元素）、4原子%—8原子%B、5000ppm或更少的O₂、Fe（部分Fe可由Co和Ni之一或两种金属取代）和不可避免的杂质的熔融合金铸成主相为R₂Fe₁₄B的铸件后，将该铸件装入一可吸入和排出空气的容器，容器中的空气用H₂气取代，将由氢化得到的分解的合金粉脱氢，脱氢后在惰气流中粉化成平均粒度1—10 μm的细粉末，将该细粉末装入模具并瞬间施加10 K O e或更高的脉冲磁场使其取向，然后模压、烧结并时效，从而得到A+B值之和为59或更高（A为（BH）_{max}值（MGOe）而B为iHc值（KOe））且去磁曲线正方度 $((Br^2/4)/(BH)_{max})$ 值为1.01—1.045的水磁材料。

而当R—Fe合金（诸如Nd—Fe合金）中的Nd₂Fe₁₇相在居里点接近室温时为在C相中具有易磁化方向的金属间化合物时，通常在R—Fe—B烧结永磁体中的B量低于例如6原子%时，磁铁中生成Nd₂Fe₁₇相会削弱矫顽力。

然而，根据各种研究结果我们发现，在向其中加入了特定量的含R₂Fe₁₇相（诸如Nd₂Fe₁₇相）的R—Fe合金粉并掺混了含R₂Fe₁₄B主相的R—Fe—B合金粉的粉料中，在接近富Nd相中Nd与晶界相中R—Fe合金粉的Nd₂Fe₁₇相的690℃的共晶温度下，发生了如Nd + Nd₂Fe₁₇相 ⇌ 液相的反应，借此此低熔主液相而加速

了R-Fe-B合金粉的烧结。

同时，含 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相的调整合金粉与含 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的R-Fe-B合金粉在烧结期间发生如下反应，且起着增加主相 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相的作用。



这就是说，已发现，在上述反应式中，由于是通过调整合金粉中 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}$ 相与主相R-Fe-B合金粉中富B相和富Nd相间的反应新生成了 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相。故在仅以常规方法含 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的合金粉制得的永磁体中的富B相和富Nd相（其为损害磁特性因素之一）的量在烧结反应可被减少。

此外，事实上从生产观点看，当用粉末冶金法生产R-Fe-B磁体时，获得易于粉化的合金粉料是大有利，根据对生产R-Fe-B磁粉料方法所做的各种研究结果，我们发现，将通过带坯连铸法的快速冷却和凝固熔融合金而制成的必要量的主相合金粉和调整合金粉与含 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相的主相合金粉和含 R_2Fe_{17} 相的调整合金粉混合，可获得R-Fe-B永磁材料粉。

这就是说，本发明由采用带坯连铸法获得的合金来制备主相合金粉和调整合金粉的原因在于，采用带坯连铸法，对主相合金粉来说，该主相合金粉可得自其中 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相细小且富B相与富Nd相充分分散的合金铸件，而且抑制了初晶Fe的结晶，而对调整合金粉来说，该合金粉可得自其中 R_2Fe_{17} 相分布均匀的合金铸件。

尤其是，当主相粉料中 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相细小且富B相和富R相均匀弥散时，生产磁铁时的粉碎能量显著改善，且可获得颗粒分布均匀的粉末。而且，生产磁铁时，因晶体细小，可获得高矫顽力。

同时，以带坯连铸法生产含 R_2Fe_{17} 相调整合金粉的优点是，因在

与主相合金粉混合时该 R_2Fe_{17} 相可变得细小且充分弥散，使反应均匀进行。这就是说，对通常用铸模的熔融合金法来说，由于在所得合金锭内结晶有 $\alpha-Fe$ 及其他 $R-Fe(Co)$ 化合物相，为获得稳定的合金粉料，必须将合金锭加热均质化，使得该合金粉的生产成本提高且 R_2Fe_{17} 相生长。而且，在用直接还原和扩散法生产调整合金情况下，遇到的问题，即未反应 Fe 晶粒保持不变或各晶粒组成彼此不相同，且将全部合金粉均质化是很困难的。

根据对上述推测的研究结果，我们还发现，在将特定量的含 $R-Co$ 金属间化合物（如 Nd_3Co 相和 $NdCo_2$ 相）主相的 $R-Co$ 合金粉添加并掺混到含 $R_2Fe_{14}B$ 主相的 $R-Fe-B$ 合金粉中而制得的粉料中，由于在接近主相合金粉中富 Nd 相的 Nd 与 $R-Co$ 合金粉中 Nd_3Co 的共晶温度 $625^\circ C$ 下有共晶反应 $Nd + Nd_3Co \text{ 相} = \text{液相}$ ，该低熔点液相加速了 $R-Fe-B$ 合金的烧结。

这就是说，按照本发明，能够提供用于烧结所必需的液相量，结果可使制成的接近于 $R_2Fe_{14}B$ 相化学计量组成的合金粉进行液相烧结，从而可使得磁体组成接近于 $R_2Fe_{14}B$ 相的化学计量组成。换句话说，在仅以常规的含 $R_2Fe_{14}B$ 相作为主相的合金粉生产磁铁的情况下，起提供液相来源作用的富 Nb 相在该过程中因不可避免的材料氧化而产生 Nd 氧化物，从而不能保障烧结所需的液相量，结果便不能达到足够高的密化效果，因此必须预先留有余量地确定该组成，当然，这一偏差可由本发明计算出。

尤其是，当主相粉料中的 $R_2Fe_{14}B$ 相细小且富 B 相与富 Nb 相分散均匀时，生产磁体时的碎化粉未显著改善，并可产生颗粒分布均匀的粉末。此外，由于晶体细小，生产磁体时便可获得高的矫顽力。特别是，

即使当使合金粉组成接近 $R_2Fe_{14}B$ 相的化学计量组成时，可免除Fe初晶的结晶并获得均匀的结构。

此外，用带坯连铸法生产含R—Co金属间化合物相的调整合金粉的优点是可解决这样一些难题，即在采用铸模的通常的合金熔化法中，Co(Fe)相及其它R—Co(Fe)化合物相于所得合金锭中结晶，且这些相普遍局部存在，因此为获得稳定材料的合金粉，须对合金锭加热并均质处理，使得合金粉的生产成本提高。另外，在用直接还原和扩散法生产调整合金粉时，未反应的Co与Fe粒保留下来或使各颗粒组成彼此不同，因此很难将全部合金粉均化。

本发明R—Fe—B永磁体的磁特性为，A+B之总值为59或更高，其中A为最大能量产值 $(BH)_{\max}$ (MGoe)而B为矫顽力 iH_c (Koe)，当 $(BH)_{\max}$ 高于50MGoe时， iH_c 高于9Koe，当 $(BH)_{\max}$ 高于45MGoe时， iH_c 高于14Koe，且去磁曲线的正方度 $\{(Br^2/4(BH)_{\max})$ 值为1.01—1.045，因此通过适当选择组成及生产条件，可获得所需的磁特征。

本发明中，具有其中 $R_2Fe_{14}B$ 相为特定组成且富R相细分散结构的磁铁材料铸件是以单辊或双辊法通过带坯连铸特定组成的熔融合金而制成。所得铸件为厚度0.03mm—10mm的板材，虽然适当根据所要求的铸件厚度来使用单辊法和双辊法，但一般当板坯厚时优选采用双辊法，且当板坯薄时优选采用单辊法。

铸件厚度限制在0.03mm—10mm以内的原因是，当该厚度低于0.03mm时，快速冷却作用加大且晶粒尺寸变得低于 $1\mu m$ ，故在粉化时易于氧化，对磁性造成损害；而当该厚度高于10mm时，快速冷却速率减慢， $\alpha-Fe$ 易于结晶，晶粒度变大且还普遍存在富Nd相，

因此会使磁特性恶化。

本发明的具有特定组成且由带坯连铸法获得的 $R-Fe-B$ 合金的断面结构是这样的，其主相 $R_2Fe_{14}B$ 晶体比用模铸法制得的常规锭中的相应晶体细近十分之一或更多（例如，晶体尺寸在短轴方向为 $0.1\mu m-50\mu m$ 而在长轴方向为 $5\mu m-200\mu m$ ），且富 R 相围绕主相晶粒细散布，即使普遍存在于局部区域，其尺寸也低于 $20\mu m$ 。用带坯连铸法获得的主相合金粉与调整合金粉的晶粒具有同样的性质。

使富 R 相以低于 $5\mu m$ 的尺寸细分散，由当该富 R 相在氢化处理期间生成氢化物时，均匀发生促成碎裂的体膨胀，故该主相晶粒经粉化而碎裂得到粒度分布均匀的细粉末。

下面将讲述对本发明 $R-Fe-B$ 永磁体和合金锭的组成限定的原因。

本发明的永磁体合金锭中所含的稀土元素 R 包括（ Y ），且为包括轻稀土和重稀土的稀土元素。

作为 R ，轻稀土元素就已足够，且 Nd 和 Pr 尤其为好。虽然通常一种 R 就足够，实际上，出于可得性的原因可使用两种或多种 R 的混合物（混合稀土、钕镨混合物等），且 Sm 、 Y 、 La 、 Ce 、 Gd 等可用来与其他 R （特别是 Nd 、 Pr 等）构成混合物。 R 不一定纯稀土元素，在工业可获取的范围内可使用那些含有在生产上不可避免的杂质的稀土 R 。

R 为用于制做 $R-Fe-B$ 永磁体的合金铸锭中不可缺少的一种元素，当低于 12 原子%时不能获得高磁特性，尤其是不能获得高矫顽力，且当其超过 16 原子%时，剩余磁通密度（ B_r ）降低而不能

获得上等性能的永磁体。因此，R优选在12原子%—16原子%范围内，最佳范围为12.5原子%—14原子%。

B为用于制备R—Fe—B永磁体的合金铸锭中不可缺少的元素，其低于4原子%时不能获得高矫顽力（ iH_c ），而其超过8原子%时，剩余磁通密度降低，便不能获得良好的永磁体。因此，B优选在4原子%—8原子%，最佳范围为5.8原子%—7原子%。

对Fe来说，低于76原子%时剩余磁通密度（ B_r ）降低，而当超过84原子%时，得不到高矫顽力，故Fe被限制在76—84原子%。

此外，虽然为达到改善永磁体温度特性和抗腐蚀性的效果要以Co和Ni之一或两种来代替一部分Fe，当Co与Ni之一或两种超过50%铁时，不能获得高矫顽力，也不能获得良好的永磁体。因此，Co与Ni的上限为Fe的50%。

将 O_2 限制在低于5000ppm的原因是，当其超过5000ppm时，富R相被氧化且烧结时不能产生充足的液相，结果降低了密度，便不能能获得高的磁通密度并还使耐气候性变差，因而， O_2 的最佳范围为200—3000ppm。

当永磁材料的表观密度低于 $7.45g/cm^3$ 时，不能获得高的磁通密度，且不能获得其 $A+B$ （其中A（ $MGoe$ ）为（ BH ） max ）值而B（ ROe ）为 iH_c 值）总值高于59（这为本发明的一个特点）的磁性材料。

另外，作为本发明的起始粉料，除用磁体成分的原料粉外，为调整磁体组成中的R、B和Fe量，还可掺混使用含 $R_2Fe_{14}B$ 相为主相且其中所含R（后文将说明）量为11原子%—20原子%的

R-Fe-B合金粉和含 R_2Fe_{17} 相且其中R量低于20原子%的R-Fe-B合金粉。

至于含B量，可通过掺混其中含B量为4原子%—12原子%或更高的主相R-Fe-B合金粉和其中含B量低于6原子%的含 R_2Fe_{17} 相的R-Fe-B调整合金粉，或其中不含B的含 R_2Fe_{17} 相的R-Fe调整合金粉来调整磁体的组成。

另外，可通过掺混含R-Co金属间化合物(Nd_3Co ， $Nd-Co_2$ 等)的R-Co(可以Fe取代)调整合金粉来调整磁体组成。

由于在本发明的合金铸件中允许存在工业生产中不可避免的R、B和Fe以外的杂质，以总量为4.0原子%或更少的至少一种下列物质部分取代B可改进生产率并降低磁体合金的成本，这些物质为4.0原子%或更少的C，3.5原子%或更少的P，2.5原子%或更少的S与3.5原子%或更少的C。

同时，向含R、B、Fe合金或R-Fe-B合金(含Co或掺混的 $R_2Fe_{14}B$ 主相)的合金粉中，或向含 R_2Fe_{17} 相的调整合金粉及含R-Co金属间化合物相的调整合金粉中加入至少一种下列物质，便可能使永磁合金获得高矫顽力，这些物质为：9.5原子%或更少的Al、4.5原子%或更少的Ti、9.5原子%或更少的V、8.5原子%或更少的Cr、8.0原子%或更少的Mn、5原子%或更少的Bi、12.5原子%或更少的Nb、10.5原子%或更少的Ta、9.5原子%或更少的Mo、9.5原子%或更少的W、2.5原子%或更少的Sb、7原子%或更少的Ge、3.5原子%或更少的Sn、5.5原子%或更少的Zr及5.5原子%或更少的Hf。

本发明的R-Fe-B永磁体中，使晶体相中主相 $R_2Fe_{14}B$ 含量高于90%，优选高于94%是必要的。目前大量生产的R-Fe-B烧结磁铁含 $R_2Fe_{14}B$ 相高达90%，低于90%便不能获得本发明的其中A+B值高于59的高磁性。

本发明磁体的取向度根据前面提及的等式1计算，磁体取向度高于85%对保持A+B总值高于59是必不可少的，且当该取向度低于85%时，去磁曲线的正方度变差并使高的剩余磁通密度(B_r)降低，造成低(BH)_{max}值。取向度最好高于92%。

虽然在理论上去磁曲线正方度值表现为1.00，由于在实际永磁材料中上述取向度不可避免地受到干扰，即使以往经过多次改进之后，该值也只能达1.05，而用上述特定方法获得的本发明的永磁材料的去磁曲线正方度值为1.01-1.045。

下面记述了限制用于R-Fe-B永磁材料的主相合金与调整合金组成的原因。

对获得含 $R_2Fe_{14}B$ 作为主相且向其中加混了含 R_2Fe_{17} 相的调整合金粉的主相合金粉来说，当R低于11原子%时，其中R和B不扩散的残留铁增加，而当R超过20原子%时，富R相增加且粉化时氧含量增加，故R较佳为11原子%-20原子%，更佳为13原子%-16原子%。

当B低于4原子%时不能获得高矫顽力(iH_c)，而因B超过12原子%时剩余磁通密度(B_r)会降低，不能得到较好的永磁体，故B较佳为4原子%-12原子%，更佳为6原子%-10原子%。

剩下的组成为Fe和不可避免的杂质，Fe最好在65原子%-82原子%范围内。当Fe低于65原子%时，稀土元素和B相对富

足。富R相与富B相增加，当Fe超过82原子%时，稀土元素与B相对减少，残余Fe增加，使得合金粉不均匀。Fe优选为74原子%—81原子%。

由于 $R_2Fe_{14}B$ 主相中的Fe代替主相合金粉中Co和Ni之一种或两种要降低矫顽力，Co最好低于10原子%且Ni最好低于3原子%。然而，在用上述Co或Ni部分取代Fe时，Fe量范围为55原子%—72原子%。

对制备含 R_2Fe_{17} 相的调整合金粉来说，当R超过20原子%时，生产合金粉时富R相增加并引起氧化，故R最好为5—15原子%。当B低于6原子%时，由于仅存在 $R_2Fe_{14}B$ 相，便可调整主相合金粉中的B量，故B最好低于6原子%。

此时，剩下的组成为Fe和不可避免的杂质，Fe最好为85原子%—95原子%。

对制备含 $R_2Fe_{14}B$ 主相且向其中加混了含R—Co金属间化合物相的R—Fe调整合金粉的合金粉来说，因为，当R低于11原子%时，残余Fe在R和B不扩散时增加，且当R超过15原子%时，富R相增加且粉化时氧含量会增加，故R较佳为11原子%—15原子%，更佳为12原子%—14原子%。

由于B低于4原子%时得不到高的矫顽力（ iH_c ），且低于12原子%剩余磁通密度（Br）降低，都不能获得良好的永磁体，故B较佳为4原子%—12原子%，更佳为6原子%—10原子%。

此时，剩下的组成为Fe和不可避免的杂质，Fe最好为73原子%—85原子%。当Fe低于73原子%时，稀土元素与B变得相对富足而使富R相和富B相增加，当Fe超过85原子%时，稀土元

素与B相对减少而残余Fe增加，产生不均匀的合金粉，故Fe更佳为76原子%—82原子%。

由于主相合金粉中的Co和Ni之一种或两种和 $R_2Fe_{14}B$ 主相中的Fe代替要使矫顽力变差，故最好使Co低于10原子%而Ni低于3原子%。然而，在用上述Co和Ni部分代替Fe情况下，Fe最好为63原子%—82原子%。

对制备含 $R-Co$ 金属间化合物相的调整合金粉来说，当R超过45原子%时，富R相增加，在生产合金粉时引起氧化，故R最好为10—20原子%。

此时，剩下的组成为Co和不可避免的杂质，Co最好为55原子%—95原子%。

用Co代替调整合金粉中的Fe与Ni之一种或两种是因为，当Fe量增加时，调整合金粉的抗氧化性变差，而当Ni量增加时，磁体的矫顽力下降，故最好使Fe低于50原子%而Ni低于10原子%。然而，在用Fe或Ni代替部分Co时，Co最好为5原子%—45原子%。

本发明中的磁体组分合金粉、含 $R_2Fe_{14}B$ 主相的主相合金粉，及含 R_2Fe_{17} 相或 $R-Co$ 金属间化合物相的调整合金粉是以例如采用单辊处理或双辊处理的已知的带坯连铸法制成的。

氢化处理为，例如，将切成预定尺寸且厚度为0.03mm—10mm的铸件插入一料盒，盖上该盒并将其装入一可密闭的容器，将该容器密闭后，对其充分抽真空，此后，引入200Torr—50Kg/cm²压力的H₂气，以使该铸件吸氢。

由于氢化反应是放热反应，在以预定压力和一定时间供入H₂气

的同时要有环绕该容器的管道供冷却水抑制容器内的温升，吸收 H_2 气的铸件自发进行着分解粉化。此时，该破碎的合金被冷却并于真空中脱氢。

由于在处理过的合金粉颗粒内产生细裂缝，便可用球磨机、喷射磨机等将其粉化，并可获得具有 $1\mu m-80\mu m$ 的所需粒度的合金粉。

本发明中，该处理容器中的空气可预先用惰性气体代替，且随后再以 H_2 替换该惰性气体。

铸件的切取尺寸越小，氢气压越低，且尽管即使在真空中铸件吸收氢气后可粉化，但压力超出环境压力越高则越易于粉化。不过， H_2 低于200Torr时粉化效果变差，另外尽管从氢化和粉化考虑，压力超过 $50Kg/cm^2$ 是较好的，但从设备与安全性考虑则并非如此，故氢气压力最好为 $200Torr-50Kg/cm^2$ 。从生产量考虑，最好为 $2Kg/cm^2-10Kg/cm^2$ 。

本发明中，氢化的粉化时间虽然随封闭容器尺寸、铸件尺寸和氢气压力的不同而变，但要多于5分钟。

使氢化碎裂的合金粉在冷却后于真空中进行初次脱氢。此时，当碎裂的合金在真空或氢气中被加热至 $100^\circ C-750^\circ C$ ，并经历0.5小时或更长时间的二次脱氢后，碎化合金中的氢气可被完全去除，并可防止粉末或模压块因长期储存而引起的氧化，从而可防止所得永磁体磁性的退化。

由于本发明加热达 $100^\circ C$ 或更高的脱氢处理有良好的脱氢效果，便可免去上述的初次真空脱氢过程，且也可使分解成的粉末在真空或氢气氛下于 $100^\circ C$ 或更高温度直接脱氢。

这就是说，在前述的氢化反应容器中进行氢化和分解反应之后，

可使所得的分解粉在容器气氛中于 100°C 或更高温度下接着进行脱氢处理。或在真空脱氢之后，将分解的粉末从该容器中取出粉化，而后，可在该容器中再进行加热至 100°C 或更高温度的本发明的脱氢处理。

当上述脱氢过程加热温度低于 100°C 时，需长时间去除存留在分解合金粉中的 H_2 ，故不利于高产。温度超过 750°C 时，生成液相且粉末固化，使得难于粉化且使压制时成型性变差，因此这对于生产烧结磁铁并不可取。

考虑到烧结磁铁的烧结性，该脱氢温度最好为 $200-600^{\circ}\text{C}$ 。虽然该处理时间随处理量而变，但需0.5小时或更长。

接下来进行粉化时，可用喷射磨机在惰性气体(如 N_2 、 Ar)中进行。不必说，也可以使用有机溶剂(如苯、甲苯等等)的球磨机和研磨机粉碎的方式进行。

粉碎时粉末的平均粒度最好为 $1\mu\text{m}-10\mu\text{m}$ 。低于 $1\mu\text{m}$ 时，粉碎的粉末活性变大而易被氧化，从而易于触燃。超过 $10\mu\text{m}$ 时，未粉化的粗粒保持不变而使矫顽力变差并减慢烧结速度，造成低密度。故细粉的平均粒度更佳为 $2-4\mu\text{m}$ 。

对于采用磁场进行的压制提出方法如下。

在惰性气氛下将粉化的粉末装模。除用非磁性金属及氧化物外，该模具还可用诸如塑料、橡胶等的有机化合物制成。

粉末的充装密度为自静态粉末的松装密度(充装密度 $1.4\text{g}/\text{cm}^3$)到较佳为出模后的固结块密度范围(充装密度 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$)。即，该充装密度限制于 $1.4-3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

应用空心线圈的脉冲磁场和电容器能源来使粉末取向。取向时，可重复地施加脉冲磁场，同时用上冲头和下冲头压制。脉冲磁场强度

越大越好，至少需高于10K Oe ，最好为30K Oe —80K Oe 。

如显示时间和磁场强度关系的图2中所示，脉冲磁场时间较佳为1 μsec —10 μsec ，而所用的磁场频率较佳为1—10次，更佳为1—5次。

可采用静液压法将取向的粉末压块。在使用塑料模情况下，此时采用这样的静液压是有益的。采用静液压法的压力较佳为0.5ton $\cdot\text{cm}^2$ —5ton $\cdot\text{cm}^2$ ，更佳为1ton $\cdot\text{cm}^2$ —3ton $\cdot\text{cm}^2$ 。

为了连续地进行磁场取向与压制，可以在将产生脉冲磁场的线圈嵌入压模并用该磁场取向之后，用通常的场压制法来模压。采用磁场压制法的压力较佳为0.5ton $\cdot\text{cm}^2$ —5ton $\cdot\text{cm}^2$ ，更佳为1ton $\cdot\text{cm}^2$ —3ton $\cdot\text{cm}^2$ 。

实施例

实施方案1

使用包含两个200mm直径铜辊的双辊型带坯连铸机，将在高频熔化炉中熔化得的组成为Nd13.0—B6.0—Fe81的熔融合金制成厚度约1mm的板坯铸件。铸件的晶粒在短轴方向为0.5 μm —15 μm 而在长轴方向为5 μm —80 μm ，细分散至约3 μm 的富R相围绕主相存在。氧含量为300ppm。

将切成50 \times 50mm 2 或更小的铸件1000Kg装入可吸入并排放空气的封闭容器，向该容器充入N $_2$ 30分钟，并在换用空气之后，向该容器供入压力为3Kg $\cdot\text{cm}^2$ 的H $_2$ 达2小时以通过氢化使该铸件自发分解，然后在真空和500 $^{\circ}\text{C}$ 下保持5小时来脱氢，此后冷却至室温并将所得物磨至100目。

接着，在喷射磨机中将800g粗粉粉化得平均颗粒尺寸为3.5 μm

的合金粉。将所得合金粉装入橡胶模并瞬时施加60K0e的脉冲磁场来取向,此后用静液压法进行2.5ton/cm²的静液压压制。

将从模具中取出的模压块在1090℃下烧结3小时,于600℃退火1小时后得到永久磁铁。表1列出了磁特性与密度、晶粒度、取向度、去磁曲线正方度、主相量和氧含量。

实施方案2

对组成与实施方案1相同的熔融合金进行带坯连铸,得板厚为约0.5μm的板坯铸件。

该铸件的晶粒尺寸在短轴方向为0.3μm—12μm而在长轴方向为5μm—70μm,细分散至约3μm的富R相围绕主相存在。以与实施方案1相同的条件用喷射磨机粉化铸件,得到平均粒度为约3.4μm的合金粉。使该粉末首先于约30K0e的脉冲磁场中取向之后再于约12K0e的磁场中用压机模压,压机如图1所示,其中,静磁场线圈3、4绕上下冲头1、2配置,而脉冲磁场线圈6设置在压模5中,从而使脉冲磁场与普通磁场共同作用于材料粉7。此后,以与实施方案1相同的条件使模压块烧结并退火。

所得永久磁铁的磁特性和密度、晶粒度、取向度、去磁曲线正方度、主相量及O₂含量示于表1。

实施方案3

与实施方案1相同,带坯连铸合金Nd13.5—Dy0.5—B6.5—Co1.0—Fe78.5得板坯铸件。通过与实施方案1相同的氢化过程使切成50×50mm²或更小的铸件100g自发分解,并于真空中脱氢6小时。接着,粗磨后,于喷射磨机中粉化,得平均粒度3.5μm的粉末。

与实施方案1相同地使所得粉末于脉冲磁场中取向，并对用静液压压成的模压块进行类似的烧结。磁特性和密度、晶粒度、取向度、去磁曲线正方度、主相量及 O_2 含量示于表1。

对比例1

用普通磁场压机将予以与实施方案1相同的条件下获得的粉末在约12 K Oe的磁场中干态压制成型，然后予以与实施方案1相同的条件烧结并退火。然而，压制时出现氧化，故不可能密化至充分烧结的密度，使得不能测量磁特性，仅测量了密度与 O_2 含量。

对比例2

将与实施方案1相同条件下获得的粗粉经使用甲苯作溶剂的球磨机粉化，得平均粒度3.5 μm 的细粉，将其用普通磁场压机在约12 KOe的磁场下湿态压制成型，然后予以与实施方案1相同的条件烧结并退火。

所得永磁体的磁特性与密度、晶粒度、取向度、去磁曲线正方度、主相量及 O_2 量示于表1。

对比例3

将予以高频熔化炉中熔化而得的组成为Nd 14-B6.0-Fe 80的熔融合金在铁模中模铸。观察所得合金锭结构时，可看到Fe初晶的结晶，故要在1050°C下加热10小时进行均质处理。

所得铸锭的晶粒尺寸在短轴方向为30-150 μm ，而在长轴方向为100 μm -数毫米，且富R相以约150 μm 的尺寸局部偏析。

将合金锭粗粉碎以后，予以与实施方案1相同的方法通过氢化和脱氢得到粗粉末。此外，在与实施方案1相同的条件下用喷磨机粉碎该粗粉末，并将得到的约3.7 μm 平均颗粒尺寸的合金粉末在约12

12 KOe 磁场中压制成型以在与实施方案 1 的相同条件下进行烧结和热处理。所得永磁体的磁性特征和密度、晶体颗粒尺寸、取向度、去磁曲线的正方度、主相量和 O_2 含量示于表 1。

比较例 4

在将具有与实施方案 1 相同的组成和厚度的带坯铸件粗粉碎成 50 mm 或更小的尺寸后，在捣磨机中将 1000 g 粗粉末研磨一小时，不经氧化和脱氧处理，然后在喷磨机中粉化以得到 $3.8 \mu m$ 平均颗粒尺寸的合金粉末。

将该合金粉在约 12 KOe 磁场中压制，烧结并退火以得到永磁体。所得永磁体的磁性特征和密度、晶体颗粒尺寸、取向度、去磁曲线正方度、主相量和氧含量示于表 1。

比较例 5

用与比较例 3 相同的方法铸造组成为 $Ni_{13.5} - Dy_{0.5} - B_6 - Co_{1.0} - Fe_{78.5}$ 的一种合金。由于在得到的合金锭中结晶出 Fe 初晶，使其经受在 1050° 下热处理 6 小时。在将该合金锭粗粉碎后，便其进行与实施方案 1 相同的氧化，然后在真空中脱氧。在喷磨机中粗磨和粉化该粗粉末，得到 $3.7 \mu m$ 平均颗粒尺寸的粉末。

在约 12 KOe 磁场中将该粉末压制，然后在与实施方案 1 相同条件下烧结和加热。所得永磁体的磁性特征和密度、取向度、去磁曲线的正方度、主相量和氧含量示于表 1。

比较例 6

在将组成为 $Nd_{16.5} - B_7 - Fe_{76.5}$ 的合金不经液化铸造造成与比例 3 相同的锭后，将该锭粗粉碎，并如同比例 4，在捣磨

机中粗磨，而后地喷磨机中粉化，得到 $3.7\mu\text{m}$ 平均颗粒尺寸的细粉末。

此外，在约 12KOe 磁场中将该细粉末压制，然后在与实施方案1相同的条件下烧结和退火。所得永磁体的磁性特征和密度、晶粒尺寸、取向度、去磁曲线的正方度、主相量和 O_2 含量示于表1。

表1-1

	B _r (KG)	H _c (KOe)	(BH) (MG0e)	i H C (KOe)
实施方案1	14.8	10.50	53.1	10.58
实施方案2	14.5	11.0	50.8	11.50
实施方案3	13.8	12.9	45.9	15.00
比较例1	—	—	—	—
比较例2	13.3	9.9	42.0	9.98
比较例3	13.4	10.3	42.7	10.70
比较例4	13.1	10.0	40.5	10.30
比较例5	12.9	11.3	39.3	13.50
比较例6	12.2	10.5	34.4	11.50

表 1-2

	密 度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	晶 粒 尺 寸 (μm)	取向度 $f(\%)$	成 角 度 $\{(\text{Br}^2/4)/(\text{BH})_{\text{max}}\}$	主相量 ($1-\alpha$) (%)	氧含量 (ppm)
实施方案 1	7.55	平均 6	96	1.031	96.5	1500
实施方案 2	7.57	平均 6	95.5	1.035	94.0	2500
实施方案 3	7.59	平均 6	93.2	1.038	92.7	2000
比较例 1	6.8	—	—	—	—	6500
比较例 2	7.40	平均 11	87.5	1.053	96.5	4200
比较例 3	7.44	平均 15	88.4	1.052	95.5	5000
比较例 4	7.43	平均 12	86.5	1.060	95.5	5500
比较例 5	7.44	平均 14	87.2	1.058	92.7	5000
比较例 6	7.50	平均 15	85.8	1.081	86.0	6500

实施方案 4

使用 340 g 纯度 99% 的金属 Hb、8 g 纯度 99% 的金属 Dy、65.5 g 含 20% B 的 Fe-B 合金、以及 600 g 纯度 99% 的电解铁作为用带坯连铸工艺获主相合金粉末的材料，并将其在 Ar 气氛中熔化以得到含有预定组分的合金，然后通过使用铜辊的带坯连铸工艺铸造以得到板厚约 2 mm 的铸件。通过氧化处理使该铸件粗碎，并在颚式破碎机、圆盘磨机及类似磨机中粉碎，得到 800g 约 $10\mu\text{m}$ 平均颗粒尺寸粉末。

通过 X 射线衍射 EPMA 观察得到组成为 14.9 原子% Nd、0.1 原子% Pr、0.3 原子% Dy、8.0 原子% B 和 Fe 的粉

末, 结果证实氧含量约为800 ppm。对铸件结构EPMA观察的结果为, $R_2Fe_{14}B$ 主相在短轴方向上约为 $5\mu m$, 而在主轴方向上为 $20-80\mu m$, 并且富R相以环绕主相形式细分散。

使用250 g纯度为99%的金属Nd、11 g纯度为99%的金属Dy、730 g纯度为99%的电解铁和20 g含20.0% B的Fe-B合金作为以带坯连铸工艺获含有 R_2Fe_{17} 相的调整合金粉末的材料, 得到与主相合金相同的板厚约2 mm的铸件。而且, 用与主相合金相同的方法制粉。所得粉末的组成为0.8原子%Nd、0.1原子%Pr、0.4原子%Dy、2.4原子%和Fe。

对铸件结构EPMA观察的结果, 它的 R_2Fe_{17} 相、部分 $R_2Fe_{14}B$ 和富Nd相组成, 未证实有 $\alpha-Fe$ 。氧含量为850ppm。

使用上述两种材料粉末, 将30%调整合金粉与主相合金粉混合。将材料粉供入研磨机, 如喷射磨机等以粉化至约 $3\mu m$, 将得到的细粉充填入橡胶模, 并在施加60Koe脉冲磁场瞬时取向后, 用静液压机使其在 $2.5T/cm^2$ 下经受液静压压制, 由此得到 $8mm \times 15mm \times 10mm$ 的模压块。

将该模压块在Ar气氛中于 $1100^\circ C$ 烧结3小时, 并于 $550^\circ C$ 下退火1小时, 所得磁体的磁性特征示于表2。

比较例7

使用340 g纯度为99%的金属Nd、8 g纯度为99%的金属Dy、600 g纯度为99%的电解铁和65.5 g含有20% B的Fe-B合金作为与实施方案4相同的主相合金粉末的原料, 将其在Ar气氛中熔化并在铁铸模中铸造。用如实施方案1的相同方法将得到的合金锭粉化成 $10\mu m$ 平均颗粒尺寸的粉末。组分分析的结果,

它由14.9原子%Nd、0.1原子%Pr、0.3原子%Dy、8.0原子%B和Fe组成。氧含量约900ppm。

根据对合金锭结构EPMA观察的结果， $R_2Fe_{14}B$ 主相在短轴方向上为约 $50\mu m$ 而在主轴方向上为约 $500\mu m$ ，富R相局部以 $50\mu m$ 普遍存在，此外，在主相中可观察到 $\alpha-Fe$ 为 $5-10\mu m$ 。

使用200gNd₂O₃（纯度99%）、12gDy₂O₃（纯度99%）、65g含有20%B的Fe-B合金以及600g纯度为99%的铁粉作为含 R_2Fe_{17} 相的调整材料，向其中混合入150g纯度为99%的金属Ca和25g无水CaCl₂，并装入不锈钢容器中，在Ar气氛中于950℃经过直接还原和扩散处理8小时得到调整合金粉。对所得合金粉的成分分析结果，它由10.8原子%Nd、0.1原子%Pr、0.4原子%Dy、2.4原子%B和Fe组成。氧含量为1500ppm。使用上述两种材料粉末，将30%调整合金粉与主相合金粉混合并在诸如喷磨机等的研磨机中粉化成约 $3\mu m$ 。在约10kOe磁场中使所得细粉取向，并在与磁场垂直的约为 $1.5T/cm^2$ 的压力下模压，得到 $8mm \times 15mm \times 10mm$ 的模压块。

在Ar气氛中于1100℃下将该模压块烧结3小时，并于550℃退火1小时，所得磁铁的磁性特征示于表2。

比较例8

使用比较例1的主相合金粉，并使用250g纯度为99%的金属Nd、11g纯度为99%的金属Dy、730g纯度为99%的电解铁和20g含20%B的Fe-B合金作为调整合金粉末的原料，

将其在Ar气氛中溶化并在铁铸模中铸造。对所得合金锭结构的观察结果证实，结晶出大量 α -Fe，以致要在1000℃下进行均质处理12小时。

用与实施方案4相同的方法进行的成分分析的结果为，它由10.8原子%Nd、0.1原子%Pr、0.4原子%Dy、2.4原子%B和Fe组成。

使用上述两种材料粉，将30%调整合金粉与主相合金粉混合以得到与比较例7相同的磁体。所得磁铁的磁性特征示于表2。

比较例9

使用315g纯度为99%的金属Nd、8.5g纯度为99%的金属Dy、52g含20%B的Fe-B合金和636g纯度为99%的电解铁作为原料，在Ar气氛中溶化以使得得到具有预定组成的合金，然后经过使用铜辊的带坯连铸工艺得到板厚约2mm的铸件。此外，通过氧化处理使该铸件粗碎，然后在颚式破碎机、盘磨机及类似磨机中粉化，得到800g $10\mu\text{m}$ 平均颗粒尺寸的粉末。

根据对所得粉末的EPMA观察结果，它由13.8原子%Nd、0.1原子%Pr、0.3原子%Dy、6.3原子%B和Fe组成。氧含量为约800ppm。根据又对铸件结构进行的EPMA观察结果， $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相在短轴方向上约为 $6\mu\text{m}$ 而在长轴方向上为20—80 μm ，富R相以围绕主相形式细碎存在。

使用经带坯连铸工艺制得的合金粉，如同比较例7来制做磁铁。所得磁铁的磁性特征示于表2。

表 2-1

	组 成	磁 性 特 征			
		B r	H c	(BH) _{max}	iHc
实施方案 4	13.8Nd-0.1Pr-0.3Dy-6.3B-Fe 余量	14.0	12.5	47.5	13.5
比较例 7	13.8Nd-0.1Pr-0.3Dy-6.3B-Fe 余量	13.2	12.0	40.7	12.5
比较例 8	13.8Nd-0.1Pr-0.3Dy-6.3B-Fe 余量	13.2	11.9	40.8	12.0
比较例 9	13.8Nd-0.1Pr-0.3Dy-6.3B-Fe 余量	13.3	12.3	42.3	12.9

表 2-2

	密 度 ρ (g/cm ³)	晶 粒 尺 寸 (μ m)	取向度 f (%)	成角度 (Br/4)/(BH) _{max}	主相量 (1- α) (%)	氧含量 (ppm)
实施方案 4	7.56	平均 8	94.5	1.32	92.8	3000
比较例 7	7.53	平均 15	89.2	1.07	92.8	5000
比较例 8	7.53	平均 16	89.2	1.068	92.8	5500
比较例 9	7.54	平均 8	89.9	1.053	92.8	4000

实施方案 5

用与实施方案 4 相同的方法得到 800 g 组成与实施方案 4 不同的 10 μ m 平均颗粒尺寸的主相合金粉。所得粉末由 14 原子%Nd、0.1 原子%Pr、0.5 原子%Dy、8 原子%B 和 Fe 组成。用 X 射线衍射 EPMA 观察的结果，它主要是 R₂Fe₁₄B 相。氧含量约 80 ppm。对铸件结构的 EPMA 观察结果，R₂Fe₁₄B 主相在短轴方向上约为 0.5-15 μ m 而在长轴方向上为 5-90 μ m。

富R相以围绕主相形式细分散。

使用125g纯度99%的金属Nd、5g纯度99%的金属Dy和275g纯度99%的电解铁作为含 R_2Fe_{17} 相调整合金粉的原料，并通过与主相合金相同的带坯连铸工艺得到板厚约2mm的铸件。此外，采用与主相合金相同的处理工艺制粉。所得粉末的组成为11.0原子%Nd、0.05原子%Pr、0.4原子%Dy和Fe。

根据对铸件结构的EPMA观察结果，它由 R_2Fe_{17} 相、部分 $R_2Fe_{14}B$ 和富R相组成，未观察到 $\alpha-Fe$ 。10 μm 平均颗粒尺寸时的氧含量为700ppm。

使用上述两种材料粉末，将25%调整合金粉与主相合金粉混合。将料粉装入磨机，如喷磨机以粉化至约3 μm ，然后充填入橡胶模中，并在施加60Koe脉冲磁场瞬时取向后用等静压机将所得细粉在2.5T/cm²压力下经受静液压制以得8mm×15mm×10mm的模压块。

在Ar气氛中于1100℃下将该模压块烧结3小时，并在550℃退火1小时。所得磁铁的磁性特征示于表3。

比较例10

以与实施方案4相同的方法在铁铸模中铸造与实施方案5组成相同的合金，得到约10 μm 平均颗粒尺寸的粉末。作为主相合金粉。该组成为14原子%Nd、0.1原子%Pr、0.5原子%Dy、8原子%B和Fe。氧含量约900ppm。结果在短轴方向约为50 μm 而在长轴方向约为500 μm ，富R相局部以50 μm 普遍存在。同时，部分5-10 μm $\alpha-Fe$ 存在于主相中。

以与比较例7相同的直接还原和扩散工艺，使用280gNd₂O₃（纯度98%）、12gDy₂O₃（纯度99%）和750g铁粉（纯度99%）制得含R₂Fe₁₇相的调整合金粉。组分为11.0原子%Nd、0.05原子%Pr、0.9原子%Dy和Fe，氧含量为1500ppm。

作用上述两种料粉，将25%调整合金粉与主相合金粉混合，并装入喷磨机和其类似磨机中，以粉碎至约3μm。在约10K Oe磁场中使所得细粉末取向，并在与该磁场垂直的约1.5T/cm²压力下模压，得到8mm×15mm×10mm的模压块。

在Ar气氛中于1100℃将该模压块烧结3小时，并于550℃退火1小时。所得磁铁的磁性特征也示于表3

比较例11

使用比较例10的主相合金粉，通过在Ar气氛中熔化350g金属Nd、10g金属Dy和750g纯度99%的电解铁制得调整合金粉，并在铁铸模中铸造。根据对所得合金锭观察的结果看，由于大量α-Fe结晶，所以要在1000℃进行均质处理12小时。根据成分分析的结果，它由11.0原子%Nd、0.05原子%Pr、0.4原子%Dy和Fe组成。

使用上述两种料粉，将25%调整合金粉与主相合金粉如同比较例10进行混合，得到磁铁。所得磁铁的磁性特征也示于表3。

比较例12

使用300g金属Nd、13g金属Dy、50g含20%B的Fe-B合金和645g纯度99%的电解铁作为原料，并在Ar气氛中熔化以便得到具有预定组成的合金，然后经过使用铜辊的带坯连

铸工艺得到板厚约2 mm的铸件。此外，通过氧化、颚式破碎机、盘磨机和类似磨机将该铸件粉碎，得到800 g约10 μ m平均颗粒尺寸的粉末。

所得的粉末由13.3原子%Nd、0.1原子%Pr、0.5原子%Dy、6原子%B和Fe组成。氧含量约800 ppm。根据对该铸件结构的EPMA观察结果， $R_2Fe_{14}B$ 主相在短轴方向约为0.3—15 mm而在长轴方向约5—90 μ m，富R相以围绕主相形式细分散存在。

使用经带坯连铸工艺所得的合金粉制得与比较例10相同的磁铁。所得磁铁的磁性特征出示于表3。

表 3 - 1

	组 分	磁 性 特 征			
		B r	H c	(BH) _{max}	iHc
实施方案5	13.3Nd-0.1Pr-0.5Dy -6B-Fe余量	14.2	12.8	48.5	14.5
比较例10	13.3Nd-0.1Pr-0.5Dy -6B-Fe余量	13.3	11.5	41.5	13.5
比较例11	13.3Nd-0.1Pr-0.5Dy -6B-Fe余量	13.3	11.8	41.7	13.6
比较例12	13.3Nd-0.1Pr-0.5Dy -6B-Fe余量	13.4	11.6	42.6	14.0

表 3-2

	密 度 ρ (g/cm ³)	晶 体 尺 寸 (μm)	取向度 $f(\%)$	成 角 度 ($\text{Br}^2/4$) / $(\text{BH})_{\text{max}}$	主相量 ($1-\alpha$) (%)	氧含量 (ppm)
实施方案5	7.57	平均6	95.9	1.039	94.0	2000
比较例 10	7.56	平均14	89.8	1.066	94.0	5000
比较例 11	7.55	平均15	89.8	1.060	94.0	5500
比较例 12	7.56	平均8	90.5	1.054	94.0	3800

实施方案6

使用260 g纯度99%的金属Nd、23 g纯度99%的金属Dy、68.5 g含20%的Fe-B合金和655 g纯度99%的电解铁作为用带坯连铸工艺制主相合金粉的原料，并将其在Ar气氛中熔化以便得到具有预定组成的合金，然后经使用铜辊的带坯连铸工艺铸造得到板厚约2 mm的铸件。通过氢化处理使该铸件粗碎，并通过颚式破碎机、盘磨机和类似磨机粉碎，得到800 g约10 μm 平均颗粒尺寸的粉末。

通过X射线衍射EPMA观察所得含有11原子%Nd、0.1原子%Pr、1.0原子%Dy、8原子%B和Fe的粉末，结果证实该粉末主要是由 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相组成的。氧含量约800ppm。根据对铸件结构的EPMA观察结果， $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相在短轴方向为约0.5-1.5 μm 而在长轴方向为5-90 μm ，并且富R相围绕主相细分散。

使用490 g金属Nd、2.6金属Dy和500 g纯度99%的Co作为用带坯连铸工艺获含R-Co金属间化合物相的调整合金粉的原料,得到与主相合金相同的板厚约2 mm的铸件。同时,通过与主相合金相同的处理工艺制粉。所得粉末的组成为27.0原子%Nd、0.5原子%Pr、1.3原子%Dy和Co。

根据对铸件结构的EPMA观察结果,它由 R_3Co 相和部分 R_2Co_{17} 相组成,且 R_3Co 相是细分散的。10 μm 平均颗粒尺寸的粉末中氧含量为700 ppm。

使用上述两种粉料,将20%调整合金粉与主相合金粉混合。将该粉料装入研磨机,如喷磨机粉化至约3 μm ,然后装填入橡胶模中并在施加60 Koe脉冲磁场瞬时取向后用静液压机在2.5 T/cm²下使其经受静液压制,从而得到8 mm \times 15 mm \times 10 mm的模压块。

在Ar气氛中于1100℃将该模压块烧结3小时,并在550℃退火1小时。所得磁体的磁性特征示于表4。

实施方案7

通过将10%调整合金粉与实施方案1所制成得的主相合金粉混合,并通过与实施方案6相同的工艺磁化,得到磁体的磁性特征示于表4。

比较例13

对于主相合金粉,与实施方案6相同地使用260 g纯度99%的金属Nd、26 g纯度99%的金属Dy、665 g纯度99%的电解铁和68.5 g含20.0%B的Fe-B合金,在Ar气氛中熔化并在铁铸模中铸造。通过与实施方案1相同的方法将所得合金锭

粉碎成约 $10\mu\text{m}$ 平均颗粒尺寸的粉末。根据成分分析的结果,该粉末由 11 原子%Nd、0.1 原子%Pr、1.0 原子%Dy、8 原子%B 和铁组成,氧含量约 90ppm。

根据对合金锭结构的 EPMA 观察结果, $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 主相在短轴方向约为 $50\mu\text{m}$ 而在长轴方向约为 $500\mu\text{m}$, 富 R 相局部以 $50\mu\text{m}$ 普遍存在。一部分 $5-10\mu\text{m}$ 的 $\alpha\text{-Fe}$ 存在于主相中。

使用 $550\text{Nd}_2\text{O}_3$ (纯度 99%)、 $29\text{g Dy}_2\text{O}_3$ (纯度 99%) 和 500g 纯度 99% 的 Co 粉作用作直接还原如扩散工艺获含 R-Co 金属间化合物相的调整材料,向其中混合入 350g 纯度 99% 的金属 Ca 和 60g 无水 CaCl_2 , 并将其装入不锈钢容器中,在 Ar 气氛中于 750°C 经 8 小时得到合金粉末。根据成分分析的结果,所得合金粉末由 27.0 原子%Nd、0.6 原子%Pr、1.3 原子%Dy 和 Co 组成,氧含量为 1500ppm。

使用上述两种粉料,将 20% 调整合金粉与主相合金粉混合,并装入研磨机,如喷磨机粉碎至 $3\mu\text{m}$ 。在约 10Koe 磁场中使所得细粉取向,并以与该磁场垂直的约 $1.5\text{T}/\text{cm}^2$ 压力模压得到 $8\text{mm}\times 15\text{mm}\times 10\text{mm}$ 的模压块。

在 Ar 气氛中于 1100°C 将该模压块烧结 3 小时,并在 550°C 下退火 1 小时。所得磁体的磁性特征也示于表 4。

比较例 14

使用实施方案 13 的主相合金,通过在 Ar 气氛中熔化 490g 金属 Nd、 26g 金属 Dy 和 500g 纯度 99% 的 Co 制得调整合金粉末,并在铁铸模中铸造。根据对所得合金锭结构的观察结果,结晶出大量 Co,以致要在 800°C 进行均质处理 12 小时。根据成分

分析结果, 它由 11.0 原子%Nd、0.6 原子%Pr、1.3 原子%Dy 和 Co 组成。

使用上述两种粉料, 交 20% 合金粉与主相合金粉混合, 得到与比较例 13 相同的磁体。所得磁体的磁性特征也示于表 4。

比较例 15

使用 305 g 金属Nd、26 g 金属Dy、55 g 含 20%B 的 Fe-B 合金、100 g 纯度 99% 的 Co 和 525 g 纯度 99% 的电解铁作为原料, 在 Ar 气氛中熔化以得到具有预定组成的合金, 并经使用铜辊的带坯连铸工艺得到板厚约 2 mm 的铸件。通过氢化处理使该铸件粗碎并通过颚式破碎机、盘磨机及类似磨机粉碎, 得到 800 g 约 10 μ m 颗粒尺寸的粉末。

所得粉末由 13.5 原子%Nd、0.1 原子%Pr、1.0 原子%Dy、6.7%B、11.3 原子%Co 和 Fe 组成。氧含量约 800 ppm。根据对铸件结构的 EPMA 观察结果, $R_2(Fe, Co)_{14}B$ 在短轴方向为约 0.3—1.5 μ m, 而在长轴方向为约 5—90 μ m 并且富 R 相与 R-Co 相围绕主相合金细散存在。

如同比较例 3, 使用以带坯连铸工艺制得的合金粉制做磁体。所得磁体的磁性特征也示于表 4。

表 4 - 1

	组 成	磁 性 特 征				密 度 g/cm ³
		B r	H c	(BH)max	iHc	
实施方案 6	13.5Nd-0.1Pr-1.0Dy -6.7B-6.5Co-Fe余量	13.3	12.4	42.5	17.0	7.62
比较方案 7	12.3Nd-0.1Pr-1.0Dy -7.3B-11.3Co-Fe余量	13.5	12.5	44.0	16.8	7.61
比较例 1 3	13.5Nd-0.1Pr-1.0Dy -6.7B-11.3Co-Fe余量	12.0	11.0	34.0	15.8	7.56
比较例 1 4	13.5Nd-0.1Pr-1.0Dy -6.7B-11.3Co-Fe余量	12.2	11.1	35.0	15.5	7.55
比较例 1 5	13.5Nd-0.1Pr-1.0Dy -6.7B-11.3Co-Fe余量	12.2	11.2	35.2	16.5	7.58

表 4 - 2

	密 度 ρ (g/cm ³)	晶 粒 尺 寸 (μ m)	取向度 f (%)	成 角 度 (Br ² /4/ (BH)max)	主相量 (1- α) (%)	氧含量 (ppm)
实施方案 6	7.62	平均 5	94	1.04	91	2800
实施方案 7	7.61	平均 6	95.5	1.036	94	2200
比较例 1 3	7.56	平均 14	85.7	1.056	91	4800
比较例 1 4	7.55	平均 16	87.1	1.063	91	5000
比较例 1 5	7.58	平均 6	87.1	1.057	91	3500

说明书附图

图1

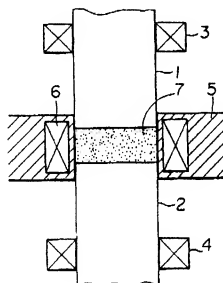


图2

